

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 031 512

F 19121 IVb/39c

ANMELDETAG: 21. DEZEMBER 1955

 BEKANNTMACHUNG
 DER ANMELDUNG
 UND AUSGABE DER
 AUSLEGESCHRIFT 4. JUNI 1958

1

Zur Herstellung von Polyestern aus Dicarbonsäuren und Dioxyverbindungen können die freien Dicarbonsäuren mit Dioxyverbindungen unter Abspaltung von Wasser bei höherer Temperatur verestert werden. Hochmolekulare film- und faserbildende Produkte sind nach diesem Verfahren nur schwer zugänglich. Zur Herstellung hochmolekularer Polyester wird deshalb vorgezogen, die Dioxyverbindungen mit Estern aus Dicarbonsäuren und flüchtigen Oxyverbindungen unter Abspaltung der flüchtigen Oxyverbindung bei höherer Temperatur umzu-
 5
 10

estern. Während die Veresterung ohne Katalysatoren mit ausreichender Geschwindigkeit durchgeführt werden kann, benötigt die Umesterung im allgemeinen basische Katalysatoren. Mit sauren Katalysatoren verläuft die Umesterung nur außerordentlich langsam. Bei den üblichen Umesterungsverfahren verbleiben die zugesetzten Katalysatoren gewöhnlich im Endprodukt.

Setzt man alkalische Katalysatoren bei der Umesterung aliphatischer oder aromatischer Dioxyverbindungen mit Diestern flüchtiger aliphatischer oder aromatischer Verbindungen der Kohlensäure zu, so erhält man in der Regel keine hochmolekularen film- und faserbildenden Produkte, da diese Katalysatoren die Bildung hochmolekularer Polycarbonate infolge rückläufigen Abbaus verhindern.

Man hat deshalb schon so verfahren, daß man aliphatische Oxyverbindungen mit Diestern der Kohlensäure mit monofunktionellen Oxyverbindungen in Gegenwart von nicht flüchtigen, wenig wasserlöslichen Carbonsäuren und einer größeren als äquivalenten Menge eines Alkalimetalls einleitet, das zunächst gebildete niedermolekulare Produkt wird in einem Lösungsmittel gelöst und durch Extraktion mit verdünnter Säure, z. B. wäßriger Salzsäure, wird das Alkalimetall, nicht aber die Carbonsäure entfernt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird die Umsetzung bis zur Bildung eines hochmolekularen film- und faserbildenden Produktes weitergeführt.

Dieses Verfahren ist außerordentlich umständlich. Darüber hinaus verbleibt die zugesetzte, nicht wasserlösliche, schwerflüchtige Carbonsäure in dem hochmolekularen Polyester. Sowohl saure wie basische Bestandteile bewirken jedoch bei der Verarbeitung insbesondere hochschmelzender, hochmolekularer Polycarbonate im Schmelzfluß einen Abbau, der sich durch Bildung gasförmiger Kohlensäure auswirkt. Diese Gasblasen machen die Herstellung einwandfreier geformter Gebilde, wie Filme, Fasern und Borsten usw., aus dem Schmelzfluß praktisch unmöglich. Formkörper aus auf diese Weise hergestellten Polycarbonaten zeigen darüber hinaus gegenüber Wasser, insbesondere bei höheren Temperaturen, eine mangelnde Beständigkeit.

Aromatische Dioxyverbindungen können zwar auch während der ganzen Umesterungsdauer in Gegenwart sehr

 Verfahren zur Herstellung
 von hochmolekularen faser-
 und filmbildenden Polycarbonaten

Anmelder:

 Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
 Leverkusen

 Dr. Hermann Schnell, Krefeld-Uerdingen,
 und Dr. Gerhard Fritz, Krefeld-Bockum,
 sind als Erfinder genannt worden

2

geringer Mengen geeigneter basischer Katalysatoren in den hochmolekularen film- und faserbildenden Zustand übergeführt werden. Die im Endprodukt verbliebenen Katalysatoren bewirken jedoch auch hier bei der Verarbeitung einen Abbau, der unter Bildung von Kohlensäure verläuft. Es werden so beim Aufschmelzen blasige Schmelzen erhalten, die die Verarbeitung erschweren oder unmöglich machen.

Aus diesen Schmelzen hergestellte Formkörper zeigen eine verringerte Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen und gegen Wasser, insbesondere bei höherer Temperatur.

Es wurde nun gefunden, daß diese Schwierigkeiten bei der Umesterung aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Dioxyverbindungen mit Diestern der Kohlensäure mit monofunktionellen aliphatischen oder aromatischen Oxyverbindungen oder bei der Polykondensation der Aryl-Alkyl- oder Cycloalkylcarbonate der Dimonooxyaryl-alkane allein oder mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dioxyverbindungen in Gegenwart basischer Umesterungskatalysatoren vermieden werden können, wenn man die basischen Katalysatoren gegen Ende der Umesterung durch Zugabe von basenbindenden Stoffen zu der Schmelze neutralisiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit Vorteil angewendet werden zur Herstellung von Polycarbonaten aus z. B. aliphatischen Dioxyverbindungen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Thiodiglykol, und die aus Propylenoxyd-1,2 hergestellten Dibzw. Polyglykole, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Decandiol-1,10, m-, p-Xylylenglykol; aus cycloaliphatischen Dioxyverbindungen, wie Chinit, 2,2-(4,4'-Dioxydicyclohexyl)-propan und 2,6-Dioxy-dekahydranaph-

BEST AVAILABLE COPY

thalin; aus aromatischen Dioxyverbindungen, wie Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dioxydiphenyl, 1,4-Dioxy-naphthalin, 1,6-Dioxy-naphthalin, 2,6-Dioxy-naphthalin, 1,5-Dioxy-anthracen und m-, p-Oxybenzylalkohol oder Gemischen von solchen Dioxyverbindungen; sowie insbesondere aus Di-monooxyaryl-alkanen, wie (4,4'-Dioxydiphenyl)-methan, 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-propan, 1,1-(4,4'-Dioxydiphenyl)-cyclohexan, 1,1-(4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenyl)-cyclohexan, 3,4-(4,4'-Dioxydiphenyl)-hexan, 1,1-(4,4'-Dioxydiphenyl)-1-phenyl-äthan, 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-butan, 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-pentan, 3,3-(4,4'-Dioxydiphenyl)-pentan, 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-3-methyl-butanol, 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-hexan, 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-4-methyl-pentanol, 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-heptan, 4,4-(4,4'-Dioxydiphenyl)-heptan und 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-tridecan. Nach dem Verfahren gemäß Gegenstand der Patentanmeldung F 13040 IVb/39c können auch Mischungen solcher Dioxyverbindungen eingesetzt werden.

Als zur Umesterung geeignete Diester der Kohlensäure mit monofunktionellen Oxyverbindungen kommen in Frage: aliphatische Diester, wie Diäthyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diamyl-, Dioctyl-, Methyläthyl-, Äthylpropyl- und Äthylbutylcarbonat, cycloaliphatische Diester, wie Dicyclohexyl- und Dicyclopentylcarbonat, vorzugsweise jedoch Diarylester, wie Diphenyl- und Ditolylcarbonat, ferner Methylcyclohexyl-, Äthylcyclohexyl-, Methylphenyl-, Äthylphenyl- und Cyclohexylphenylcarbonat.

Gegebenenfalls kann man auch von Verbindungen, wie Bis-alkyl-, -cycloalkyl- oder -aryl-carbonaten der Di-monooxyaryl-alkane ausgehen, die beim Erhitzen mit sich selbst unter Abspaltung des entsprechenden Diesters der Kohlensäure oder beim Erhitzen mit Dioxyverbindungen unter Abspaltung der monofunktionellen Oxyverbindungen umestern, z. B. nach dem Verfahren gemäß Patentanmeldung F 19123 IVb/39c (DAS 1 020 184).

Als basische Katalysatoren können zugesetzt werden: Alkalimetalle, wie Lithium, Natrium, Kalium; Erdalkalimetalle, wie Magnesium, Calcium, Barium; Alkoholate der Alkali- oder Erdalkalimetalle, wie Natriummethylat, Calciumäthylat; Alkali-Phenolate, wie Phenolnatrium; Natriumsalze von Dimonooxyaryl-alkanen; Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie Lithiumhydrid, Calciumhydrid; Oxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie Lithiumoxyd, Natriumoxyd; Amide der Alkali- und Erdalkalimetalle, wie Natriumamid, Calciumamid; basisch reagierende Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle mit organischen oder anorganischen Säuren, wie Natriumacetat, Natriumbenzoat und Natriumcarbonat.

Zur Neutralisation dieser basischen Katalysatoren kann erfindungsgemäß eine große Zahl basenbindender organischer und anorganischer Substanzen eingesetzt werden, so aromatische Sulfosäuren, wie p-Toluolsulfosäure; organische Säurehalogenide, wie Stearinsäurechlorid, Buttersäurechlorid, Benzoylchlorid und Toluolsulfochlorid; organische Chlorkohlensäureester, wie Phenylchlorameisensäureester, Chlorameisensäureester des 4-Oxydiphenyls, Bis-chlorameisensäureester der Di-monooxyaryl-alkane; Dialkylsulfate, wie Dimethylsulfat und Dibutylsulfat; organische Chlorverbindungen, wie Benzylchlorid und ω -Chloracetophenon, sowie saure Salze mehrbasischer anorganischer Säuren, wie Ammoniumbisulfat. Besonders geeignet sind bei den Umesterungstemperaturen im Hochvakuum flüchtige basenbindende Substanzen, da bei diesen ein etwaiger Überschuß über die zu neutralisierenden basischen Katalysatoren auf einfache Weise aus der Schmelze entfernt werden kann. Zu dieser Gruppe gehören von den obengenannten Substanzen z. B. Dimethylsulfat, Chlorameisensäurephenylester und Benzoylchlorid.

Zur Durchführung des Verfahrens wird die Umesterung der Dioxyverbindungen mit den Diestern monofunktioneller Oxyverbindungen der Kohlensäure oder die Polykondensation der Bis-alkyl-, -cycloalkyl- oder -aryl-carbonate der Di-monooxyarylalkane mit den genannten basischen Katalysatoren wie üblich, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 330° C, insbesondere zwischen 100 und 300° C, eingeleitet und unter Abdestillieren der flüchtigen Oxyverbindungen oder des neutralen Carbonats der Monooxyverbindung bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise im Vakuum und unter Einleiten von Stickstoff, so lange weitergetrieben, bis annähernd der gewünschte Kondensationsgrad erreicht ist. Nun werden die basenbindenden Substanzen in die viskose Schmelze eingebracht. Dies kann z. B. so erfolgen, daß die genau abgewogene, zur Neutralisation der basischen Katalysatoren ausreichende Menge in die viskose Schmelze eingeführt wird oder daß flüchtige, basenbindende Substanzen, gegebenenfalls zusammen mit einem indifferenten Trägergas, wie Stickstoff, in Dampfform in die Schmelze eingeleitet werden. Bei flüchtigen, basenbindenden Substanzen kann ein Überschuß über die angewendete Menge des basischen Katalysators eingesetzt werden, der anschließend durch Evakuieren entfernt werden kann.

Nach der Neutralisation des Katalysators kann die Umesterung noch in begrenztem Maße zur Erreichung eines gewünschten Molekulargewichts weitergeführt werden.

Nach der Beendigung der Polykondensation wird die gebildete Schmelze des Polycarbonates in üblicher Weise in Granulate oder direkt in geformte Gebilde, wie Filme, Fasern, Borsten übergeführt. Die erhaltenen Polycarbonate lassen sich im Schmelzfluß ohne das Auftreten von durch Abbau hervorgerufenen Kohlensäureblasen verarbeiten, sie zeigen auch bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt keine Kohlensäureentwicklung. Aus den Schmelzen hergestellte geformte Gebilde zeichnen sich durch besondere Stabilität gegen erhöhte Temperatur, auch in Gegenwart von Wasser, aus.

Beispiel 1

Ein Gemisch von 40 Gewichtsteilen Hexandiol-(1,6), 42 Gewichtsteilen Diäthylcarbonat und 0,003 Gewichtsteilen Natriumäthylat wird $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Rühren und Rückfluß unter Überleiten von Stickstoff auf 100 bis 130° C erhitzt. Der bei der Umesterung abgespaltene Äthylalkohol wird über eine Kolonne abdestilliert. Nach weiterem 3stündigem Rühren bei 200° C unter einem Druck von 30 Torr wird das als Katalysator verwendete Natriumäthylat durch Einrühren von 0,1 Gewichtsteilen Chlorameisensäurephenylester in die Schmelze neutralisiert. Anschließend führt man innerhalb von 3 Stunden die Kondensation unter einem Druck von 0,5 Torr durch Erhitzen auf 250° C zu Ende. Das überschüssige Neutralisationsmittel wird dabei abdestilliert. Man erhält eine viskose Schmelze, die zu einem farblosen, hochpolymeren Körper erstarrt, der, in m-Kresol gemessen, den K-Wert = 65,4 besitzt und sich z. B. aus der Schmelze zu rekbaren Fäden und Filmen verarbeiten läßt. Der Erweichungspunkt liegt bei etwa 60° C.

Beispiel 2

Eine Mischung von 45,6 Gewichtsteilen 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-propan, 47,1 Gewichtsteilen Diphenylcarbonat und 0,008 Gewichtsteilen Lithiumhydrid wird unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre bei 110 bis 150° C aufgeschmolzen. Das sich abspaltende Phenol destilliert dann bei weiter erhöhter Temperatur bei 210° C und einem Druck von 20 Torr ab. Dann wird der Druck auf

0,2 Torr herabgesetzt und die Temperatur während einer Stunde auf 250°C und während zwei weiterer Stunden auf 280°C erhöht. Gegen Ende der Kondensation wird der Katalysator durch Einrühren von 0,05 Gewichtsteilen Dimethylsulfat in die Schmelze neutralisiert. Der Überschuß an Neutralisationsmittel wird anschließend durch weiteres Erhitzen im Vakuum entfernt. Man erhält eine zähviskose Schmelze, die zu einem thermoplastischen, bei etwa 225°C erweichenden und bei 240°C schmelzenden Kunststoff erstarrt, der z. B. zur Herstellung von Spritzgußkörpern und von durch Verstrecken orientierbaren Fasern, Borsten und Filmen aus der Schmelze oder aus Lösung, z. B. in Methylenchlorid, geeignet ist. Der K-Wert, gemessen in m-Kresol, beträgt 51. Die Schmelzen des Kunststoffs sind bei Verarbeitungstemperaturen bis über 300°C ohne Zersetzung und Kohlensäureabspaltung beständig. Die aus der Schmelze hergestellten Formkörper widerstehen erhöhten Temperaturen, auch in Gegenwart von Wasser, über lange Zeiträume.

Beispiel 3

Ein Gemisch von 550 Gewichtsteilen des Bis-phenylcarbonates des 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-propan, 228 Gewichtsteilen 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-propan und 0,015 Gewichtsteilen des Natriumsalzes des 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-propan wird unter Rühren und Überleiten von Stickstoff aufgeschmolzen. Bei Temperaturen zwischen 120 und 200°C wird das sich abspaltende Phenol bei 20 Torr abdestilliert. Anschließend wird durch weiteres 3stündiges Erhitzen auf 280°C unter einem Druck von 0,5 Torr eine zähviskose Schmelze erhalten. Nun wird das im Katalysator enthaltene Alkali durch Zugabe von 0,3 Gewichtsteilen Dimethylsulfat zu der Schmelze neutralisiert und der Überschuß des Neutralisationsmittels im Vakuum entfernt. Es wird eine zähviskose, farblose Schmelze erhalten, die beim Abkühlen zu einem Kunststoff mit einem K-Wert, gemessen in m-Kresol von 53 und den in Beispiel 2 beschriebenen Eigenschaften, erstarrt.

Beispiel 4

Ein Gemisch von 550 Gewichtsteilen 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-butan, 650 Gewichtsteilen Diphenylcarbonat und 0,025 Gewichtsteilen des Kaliumsalzes des 2,2-(4,4'-Dioxydiphenyl)-propan wird unter Rühren und Überleiten von Stickstoff bei 120°C aufgeschmolzen. Das bei der Umesterung sich abspaltende Phenol destilliert praktisch vollständig bei einer Temperatur der Schmelze zwischen 120 und 180°C im Verlauf von 30 Minuten bei

20 Torr ab. Durch weiteres Rühren und Erhitzen auf 280°C bei 0,5 Torr wird die Polykondensation zu Ende geführt. Das im Katalysator enthaltene Alkali wird dann durch Einleiten von 0,8 Gewichtsteilen Dimethylsulfat in Dampfform mit Stickstoff als Trägergas in die Schmelze neutralisiert. Anschließend wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde bei 0,5 Torr und 280°C Schmelztemperatur gerührt, wobei das überschüssige Dimethylsulfat abdestilliert. Man erhält ein Polycarbonat vom K-Wert 48, gemessen in m-Kresol, das bei etwa 195°C erweicht und bei 210°C schmilzt und sich ohne Kohlensäureabspaltung bei Temperaturen bis über 300°C zu Spritzgußkörpern, verstreckbaren Fasern, Filmen aus der Schmelze verarbeiten läßt. Die aus dem Polycarbonat hergestellten geformten Gebilde zeigen eine außergewöhnliche Beständigkeit gegen erhöhte Temperaturen, auch in Gegenwart von Feuchtigkeit.

Beispiel 5

Ein Gemisch von 45 Gewichtsteilen 2,2'-(4,4'-Dioxydiphenyl)-propan, 50 Gewichtsteilen Di-o-kresylcarbonat, 0,007 Gewichtsteilen Calciumhydrid und 0,01 Gewichtsteilen Natriumbenzoat wird unter Rühren und Überleiten von Stickstoff aufgeschmolzen. Die Hauptmenge des abgespaltenen Phenols destilliert bei Temperaturen von 140 bis 200°C bei 20 Torr ab. Nach weiterem 3stündigem Erhitzen auf 280°C und 0,5 Torr werden zu der erhaltenen hochviskosen Schmelze 0,1 Gewichtsteile Ammoniumbisulfat eingebracht. Dann wird noch eine weitere halbe Stunde bei 280°C und 0,5 Torr gerührt, wobei das überschüssige Ammoniumbisulfat entfernt wird. Man erhält eine hochviskose Schmelze eines Polycarbonats mit dem K-Wert 49, gemessen in m-Kresol, und den im Beispiel 2 angegebenen Eigenschaften.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen faser- und filmbildenden Polycarbonaten durch Umesterung von Diestern der Kohlensäure mit Dioxyverbindungen in Gegenwart basischer Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren im Verlaufe, gegebenenfalls gegen Ende, der Polykondensation durch Zugabe von basenbindenden Stoffen zu der Schmelze neutralisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man flüchtige, basenbindende Stoffe einsetzt und gegebenenfalls einen Überschuß derselben durch Verdampfen oder Sublimieren aus der Schmelze entfernt.

BEST AVAILABLE COPY